

10/530708
JC06 Rec'd PTO 08 APR 2005

DOCKET NO.: 268421US0X PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kai SCHUMACHER, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/13923

INTERNATIONAL FILING DATE: December 9, 2003

FOR: POWDER MIXTURE CONSISTING OF TITANIUM DIOXIDE, ZINC OXIDE AND
ZINC/TITANIUM MIXED OXIDE

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

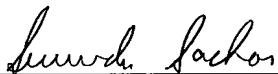
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 59 860.6	20 December 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/13923. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

10/530708

PRIORITY DOCUMENT
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH
 RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D -	5 FEB 2004
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 59 860.6

Anmeldestag: 20. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber: Degussa AG, Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Pulvergemisch bestehend aus Titandioxid,
Zinkoxid und Zink-Titan-Mischoxid

IPC: C 01 G, A 61 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
 Im Auftrag

BEST AVAILABLE COPY

Schäfer

Pulvergemisch bestehend aus Titandioxid, Zinkoxid und Zink-Titan-Mischoxid

Zum Schutz der Haut gegen zu intensive UV-Strahlung werden
5 UV-Filter enthaltende kosmetische Zubereitungen, wie Cremes oder Lotionen verwendet, die auf der Haut weitgehend transparent und angenehm in der Anwendung sind.

Als UV-Filter enthalten sie eine oder mehrere organische Verbindungen, die im Wellenlängenbereich zwischen 290 und
10 400 nm absorbieren: UVB- (290 bis 320 nm); UVA-Strahlung (320 bis 400 nm).

Die energiereichere UVB-Strahlung verursacht die typischen Sonnenbrandsymptome und ist auch verantwortlich für die Unterdrückung der Immunabwehr, während die tiefer in die
15 Hautschichten eindringende UVA-Strahlung die vorzeitige Alterung der Haut verursacht. Da das Zusammenwirken beider Strahlungsarten das Entstehen von lichtbedingten Hauterkrankungen wie Hautkrebs begünstigen soll, begann daher frühzeitig die Suche nach Möglichkeiten, den bereits
20 erzielten UV-Schutz nochmals signifikant zu verbessern.

Es ist bekannt, dass mikrofeine (ultrafeine) Pigmente auf Basis von Metalloxiden UV-Strahlung streuen, reflektieren und absorbieren können. Daher stellen sie eine effektive Ergänzung der organischen UV-Filter in Sonnenschutzmitteln
25 dar.

Mikrofeines Titandioxid wird in kosmetischen Formulierungen vielfältig verwendet, da es chemisch inert und toxikologisch unbedenklich ist und weder zu Hautirritationen noch zur Sensibilisierung führt. Neben
30 Titandioxid wird mikrofeines Zinkoxid eingesetzt.

Zinkoxid ist seit langem ein vielverwendeter Wirkstoff in arzneilich wirksamen Dermatika wie Puder, Salben, Cremes und Lotionen. In kosmetischen Produkten findet Zinkoxid wie

Titandioxid aufgrund seines Deck- und Aufhellvermögens in dekorativen Mitteln Verwendung. Pigmentäres Zinkoxid hat sich bisher im Sonnenschutz aus den gleichen Gründen nicht durchgesetzt wie Titandioxid-Pigmente. Herkömmliches

5 Zinkoxid-Pigment deckt Flächen weiß ab. Zinkoxid hat einen relativ hohen Brechungsindex von ca. 2,0. Um transparente Anwendungsformen zu bekommen, müssen wie beim Titandioxid, mikronisierte Zinkoxidteilchen eingesetzt werden.

Mikrofeines Zinkoxid hat in der Regel eine Partikelgröße
10 von 10 bis 100 nm und eine spezifische Oberfläche von ca.
10 bis 70 m²/g. Seine Wirkung erstreckt sich über den gesamten UV-Bereich, also von den UVA-Strahlen über die UVB Strahlen bis zu UVC. Zinkoxid mit einer relativ scharfen UVA-Absorptionskante bei 370 nm, absorbiert besser im UVA-
15 Bereich als Titandioxid.

Besondere Probleme entstehen, wenn Zinkoxid und Titandioxid in einem Sonnenschutzmittel gleichzeitig eingesetzt werden sollen. Diese Kombination ist durchaus sinnvoll, da Zinkoxid stärker im UVA-Bereich, Titandioxid stärker im UVB
20 absorbieren, und somit eine Breitband-Absorption über den gesamten UV-Bereich erzielt werden könnte. Beide Substanzen haben jedoch unterschiedliche isoelektrische Punkte: TiO₂ ca. 5 bis 6 und ZnO ca. 9,5. Bei einem für kosmetische Produkte typischen pH-Wert zwischen 5 und 7, können gegenteilig geladene Teilchen vorliegen, die sich gegenseitig anziehen und zu einer Agglomeration bzw. Ausflockung führen können. Diese Gefahr besteht vor allem, wenn beide Metalloxide in der Wasserphase vorliegen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, die
30 bestehenden Nachteile bei der gemeinsamen Verwendung von Titandioxid und Zinkoxid zu überwinden und ein Pulver bereitzustellen, welches die Vorteile von Zinkoxid und Titandioxid vereinigt.

Gegenstand der Erfindung ist Pulvergemisch bestehend aus
35 Zink-Titan-Mischoxidpartikeln, Titandioxidpartikeln und

Zinkoxidpartikeln, wobei die Zink-Titan-Mischoxidpartikel eine Zusammensetzung gemäß der Formel $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ mit $0,01 < x < 0,99$ aufweisen und aus einem thermischen Prozess erhalten werden und wobei das Pulvergemisch eine Remission 5 aufweist, welche im UV-Bereich von 320 bis 400 nm niedriger ist als die von Titandioxid und welche im UV-Bereich kleiner 320 nm niedriger ist als die von Zinkoxid.

Die Herkunft der Titandioxid- und der Zinkoxidpartikel ist nicht weiter beschränkt. Sie können aus thermischen oder 10 pyrogenen Prozessen, Sol-Gel-Prozessen oder Fällungsprozessen stammen.

Lediglich die Zink-Titan-Mischoxidpartikel im Sinne der Erfindung stammen aus einem thermischen Prozess. Unter einem thermischen Prozess ist zum einen die Überführung von 15 Zink- und Titan-Ausgangsverbindungen bei erhöhten Temperaturen zu verstehen. Zum anderen fallen erfindungsgemäß auch pyrogene Prozesse mit nachfolgender Temperung des Reaktionsgemisches unter den Begriff thermische Prozesse. Unter einem pyrogenen Prozess ist die 20 Flammenhydrolyse oder Flammenoxidation von Metall- oder Metalloidverbindungen in der Gasphase in einer Flamme, erzeugt durch die Reaktion von einem Brenngas, bevorzugt Wasserstoff, und Sauerstoff, zu verstehen. Dabei werden zunächst hochdisperse Primärpartikel gebildet, die im weiteren Reaktionsverlauf zu Aggregaten zusammenwachsen und 25 diese sich weiter zu Agglomeraten zusammenlagern können. Die BET-Oberfläche dieser Primärpartikel weisen in der Regel Werte zwischen 5 und 600 m²/g auf.

Es ist bekannt Zink-Titan-Mischoxid nach einem pyrogenen 30 Prozess wie in EP-A-1138632 beschrieben herzustellen. Es wurde jedoch gefunden, dass bei angestrebten hohen Zinkoxidgehalten (>20 Gew.-%) ein uneinheitliches, für kosmetische Zwecke nicht geeignetes Produktgemisch resultiert. Im Sinne der Erfindung kann daher das nach EP-

A-1138632 hergestellte Produkt mit einem Zinkoxidgehalt von ca. 20 Gew.-% eingesetzt werden.

Es ist ein wesentliches Merkmal der Erfindung, dass zur Erzielung einer Remission, welche im UV-Bereich von 320 bis 5 400 nm niedriger ist als die von Titandioxid und welche im UV-Bereich kleiner 320 nm niedriger ist als die von Zinkoxid, die Zink-Titan-Mischoxidpartikel aus einem thermischen Prozess stammen.

Das erfindungsgemäße Pulvergemisch kann noch geringe Mengen 10 an Verunreinigungen enthalten, die durch die Ausgangsmaterialien und/oder durch Prozessverunreinigungen herrühren. Sie sind kleiner 1 Gew.-%, in der Regel kleiner 0,1 Gew.-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann der 15 Anteil der Zink-Titan-Mischoxidpartikel im Pulvergemisch wenigstens 50 Gew.-% betragen. Besonders bevorzugt kann ein Zink-Titan-Mischoxidanteil von mindestens 80 Gew.-% sein.

Bevorzugterweise können die Zink-Titan-Mischoxidpartikel eine Zusammensetzung $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ mit $0,05 < x < 0,80$ 20 aufweisen.

Die Zink-Titan-Mischoxidpartikel können amorph oder kristallin sein. Bevorzugt im Sinne der Erfindung können kristalline Zink-Titan-Mischoxidpartikel sein. Kristallin heißt, dass im Röntgenbeugungsdiagramm definierte Reflexe 25 zu beobachten sind, deren Breite von der Größe der Primärteilchen abhängt.

Weiterhin kann es vorteilhaft sein, wenn der isoelektrische Punkt des erfindungsgemäßen Pulvergemisches zwischen dem von Zinkoxid und dem von Titandioxid liegt. Der 30 isoelektrische Punkt des Zinkoxides liegt bei ca. 9,2, der von Titandioxid bei ca. 5 bis 6.

Die Titandioxidpartikel des erfindungsgemäßen Pulvergemisches können Rutil-, Anatas- und Brookitmodifikationen aufweisen, deren Verhältnis untereinander nicht limitiert ist. Bevorzugt jedoch kann der Anteil der Rutilmodifikation der Titandioxidpartikel des erfindungsgemäßen Pulvergemisches bezogen auf die Summe von Rutil- und Anatasmodifikation, wenigstens 1 % betragen.

Das erfindungsgemäße Pulvergemisch kann in einer bevorzugten Ausführungsform eine BET-Oberfläche aufweisen, die zwischen 1 und 100 m²/g liegt. Besonders bevorzugt kann der Bereich zwischen 5 und 40 m²/g sein. Die BET-Oberfläche wird bestimmt nach DIN 66131.

Der Chlorgehalt des erfindungsgemäßen Pulvergemisches kann wenn erwünscht, kleiner als 500 ppm sein. In besonderen Ausführungsformen kann er kleiner 100 ppm sein.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind zwei Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Pulvergemisches.

Das erste Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man ein Aerosol, welches eine Zinkverbindung enthält, mit einem Gemisch enthaltend eine Titanverbindung, ggf. ein Inertgas, ein Brenngas und ein freien Sauerstoff enthaltendes Gas in einer Mischkammer eines Brenners wie er zur Herstellung pyrogener Oxide benutzt wird, homogen mischt, das Gemisch aller Komponenten am Brennermund entzündet und in einem gekühlten Flammrohr verbrennt, danach die erhaltenen Feststoffe von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt, ggf. reinigt, und thermisch behandelt.

Die Zusammensetzung des Pulvergemisches kann durch Änderung der Flammparameter und der thermischen Nachbehandlung variiert werden.

Bevorzugt können die Zink- und Titanverbindung in einem Verhältnis vorliegen, dass das erfindungsgemäße Pulvergemisch zwischen 20 und 95 Gew.-% Zinkoxid enthält.

Als Titanverbindung kann bevorzugt Titantetrachlorid eingesetzt werden.

Das Aerosol kann bevorzugt durch Vernebelung mittels einer Zweistoffdüse oder durch einen Aerosolgenerator hergestellt
5 werden.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Pulvergemisches, ist dadurch gekennzeichnet, dass ein Titandioxidpulver in Gegenwart einer Lösung einer Zinkverbindung dispergiert wird, wobei
10 das Verhältnis von Titandioxid und Zinksalz dem später gewünschten Verhältnis von Titandioxid und Zinkoxid im Endprodukt entspricht, wobei die Mischoxidpartikel getrennt als Titandioxid und Zinkoxid berechnet werden,
anschliessend des Lösemittels durch Abdampfen entfernt und
15 der Rückstand thermisch behandelt wird.

Die thermische Behandlung kann bei beiden erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt bei Temperaturen von 400 bis 600°C über einen Zeitraum von 0,5 bis 8 Stunden erfolgen.

Die Wahl des Zinksalzes bei beiden erfindungsgemäßen Verfahren ist nicht beschränkt. Beispielsweise können Zinkchlorid, Zinknitrat und/oder zinkorganische Verbindungen wie Zinkacetat eingesetzt werden.

Die Lösung der Zinkverbindung kann eine wässrige oder organische Lösung sein. Bevorzugt im Sinne der Erfindung ist eine wässrige Lösung.

Als Titandioxidpulver kann bevorzugt pyrogen hergestelltes Titandioxidpulver, beispielsweise Titandioxid P 25 der Fa. Degussa, eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein
30 Sonnenschutzmittel, welches das erfindungsgemäße Pulvergemisch in einem Anteil von 0,01 und 25 Gew.-% enthalten. Daneben kann das erfindungsgemäße

Sonnenschutzmittel in Mischungen mit bekannten anorganischen UV-absorbierenden Pigmenten und/oder chemischen UV-Filtern eingesetzt werden.

Als bekannte UV-absorbierende Pigmente kommen in Betracht
5 Titandioxide, Zinkoxide, Aluminiumoxide, Eisenoxide, Ceroxide, Zirkoniumoxide Bariumsulfat oder Gemische davon in Betracht.

Als chemische UV-Filter kommen alle dem Fachmann bekannten wasser- oder öllöslichen UVA- und UV-B-Filter in Frage, von
10 denen exemplarisch, jedoch nicht limitierend Sulfonsäurederivate von Benzophenonen und Benzimidazolen Derivate des Dibenzoylmethans, Benzylidencampher und dessen Derivate, Derivate der Zimtsäure und deren Ester, oder Ester der Salizylsäure genannt seien. Ausgewählte Beispiele
15 können sein: 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonat Natriumsalz, Dihydroxydimethoxybenzophenon, Dihydroxydimethoxybenzophenon-sulfonat Natriumsalz,
20 Tetrahydroxybenzophenon, p-Aminobenzoësäure, Ethyl-p-aminobenzoat, Glyceryl-p-aminobenzoat, Amyl-p-dimethylaminobenzoat, Octyl-p-dimethylaminobenzoat, Ethyl-p-methoxycinnamat, Isopropyl-p-methoxyzimtsäureester, Octyl-p-methoxyzimtsäureester, 2-Ethylhexyl-p-methoxyzimtsäureester, p-Methoxyzimtsäureester Natriumsalz,
25 Glyceryl-di-p-methoxyzimtsäureester mono-2-ethylhexanoat, Octylsalicylat, Phenylsalicylat, Homomenthylsalicylat, Dipropyleneglycolsalicylat, Ethyleneglycolsalicylat, Myristylsalicylat, Methylsalicylat, 4-t-butyl-4'-Methoxydibenzoylmethan, und 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol. Unter diesen sind aufgrund ihres UV-Schutzes und ihrer Hautfreundlichkeit 2-Ethylhexyl-p-methoxyzimtsäureester und 4-tert.-butyl-4'-Methoxydibenzoylmethan bevorzugt.

Das erfindungsgemäße Sonnenschutzmittel kann ferner die dem Fachmann bekannten Lösungsmittel wie Wasser, ein- oder mehrwertige Alkohole, kosmetische Öle, Emulgatoren, Stabilisatoren, Konsistenzregler wie Carbomere, Cellulosederivate, Xanthan-Gum, Wachse, Bentone, pyrogene Kieselsäuren und weitere in Kosmetika übliche Stoffe wie Vitamine, Antioxidantien, Konservierungsstoffe, Farbstoffe und Parfums enthalten.

Typischerweise kann das erfindungsgemäße Sonnenschutzmittel als Emulsion (O/W, W/O oder multipel), wässriges oder wässrig-alkoholisches Gel oder Ölgel vorliegen, und in Form von Lotionen, Cremes, Milchsprays, Mousse, als Stift oder in anderen gebräuchlichen Formen angeboten werden.

Der allgemeine Aufbau von Sonnenschutzmitteln ist darüber hinaus in A. Domsch, „Die kosmetischen Präparate“, Verlag für chemische Industrie (Hrsg. H. Ziolkowsky), 4. Aufl., 1992 oder N.J. Lowe und N.A. Shaat, Sunscreens, Development, Evaluation and Regulatory Aspects, Marcel Dekker Inc., 1990 beschrieben.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Pulvergemisches als Adsorbens für UV-Strahlung.

Beispiele:

Die Remission wird bestimmt mittels eines Spektrometers mit Remissionskugel, Modell P554 der Fa. Perkin-Elmer

Die BET-Oberfläche wird bestimmt nach DIN 66131.

Beispiel 1:

Es werden 0,60 kg/h $TiCl_4$ in einem Verdampfer bei ca. 150°C verflüchtigt und der Dampf mittels 0,14 Nm^3/h Stickstoff in die Mischkammer eines Brenners geleitet. Dort wird der Gasstrom mit 1,4 Nm^3/h Wasserstoff und 2,0 Nm^3/h

getrockneter Luft gemischt und durch den Brennermund der Flamme zugeführt. Der Brenner besteht aus zwei konzentrischen Rohren, in deren Mitte sich zusätzlich eine Zweistoffdüse zur Vernebelung von Flüssigkeiten mittels eines Gasstromes befindet, die auf Höhe des Brennermundes endet. Durch das äußere Rohr des Brenners wird als Mantelgas $0,2 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Wasserstoff zugeführt. Durch das Flüssigkeitsrohr der Zweistoffdüse (Innendurchmesser $0,2 \text{ mm}$) werden mittels einer Zahnradpumpe 330 ml/h einer wässrigen Zinkacetat-Lösung (400 g/l) gepumpt, die mittels 550 l/h Luft vernebelt werden. Gase und vernebelte Flüssigkeit werden in der Reaktionskammer verbrannt und in einer anschließenden Koagulationsstrecke auf ca. 110°C abgekühlt. Das entstandene Pulver wird anschließend in einem Filter abgeschieden. In einem anschließenden Temperschritt bei 600°C bei einer Dauer von 40 Minuten wird das erfindungsgemäße Pulvergemisch erhalten.

Die Röntgenbeugungs-Analyse des Pulvergemisches vor dem Tempern zeigt, daß eine Mischung aus Titandioxid und Zinkoxychlorid (Zn_2OCl_2) vorliegt. Die Röntgenbeugungs-Analyse nach dem Temperiern zeigt, eine Mischung aus Zink-Titan-Mischoxid, Titandioxid, Zinkoxid mit einer BET-Oberfläche von $40 \text{ m}^2/\text{g}$, einem pH-Wert (4 prozentige, wässrige Dispersion) von 6,45, einer Schüttdichte von 290 g/l und einer Stampfdichte von 340 g/l. Die Remission dieses Pulvergemisches ist in Figur 1 wiedergegeben.

Das Titandioxid weist vor dem Temperiern ein Rutil/Anatas-Verhältnis von 30:70, nach dem Temperiern eines von 45:55 auf.

30 Beispiel 2A:

Pyrogen hergestelltes Titandioxid (P25, Fa. Degussa) werden mittels eines Laborrührers in einer Zinknitratlösung in 100 ml Wasser dispergiert. Anschliessend wird das Wasser bei

90°C entfernt und der Rückstand bei 550°C über einen Zeitraum von 3 Stunden behandelt. Anschließend erfolgt eine Temperaturbehandlung bei 550°C für 3 h.

Tabelle 1 gibt die eingesetzten Mengen und die erhaltenen physikalisch-chemischen Werte der Beispiele 2A-D wieder. Die angegebenen Werte für TiO₂ und ZnO wurden mittels Röntgenfluoreszenz-Analyse ermittelt und beinhalten Zink-Titan-Mischoxid. Die Röntgenbeugungs-Analyse zeigt, dass eine Mischung aus Zink-Titan-Mischoxid, Titandioxid, Zinkoxid vorliegt.

Figur 1 zeigt die Remission (in %) der Pulver aus Beispiel 1 (gekennzeichnet mit I) und Beispiel 2C (II) im Vergleich mit einem pyrogen hergestellten Titandioxid (P25, Fa. Degussa, III) und einem Zinkoxid (Nanox 100, Fa. Elementis, IV) in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die erfundungsgemäßen Pulvergemische (I) und (II) zeigen eine Remission, welche im UV-Bereich von 320 bis 400 nm niedriger ist als die von Titandioxid und welche im UV-Bereich kleiner 320 nm niedriger ist als die von Zinkoxid.

Tabelle 1: Eingesetzte Mengen und physikalisch-chemische Werte der Beispiele 2A-D

Beispiel	Ausgangssubstanzen		Produkt		
	TiO ₂ g	Zink-Salz g	TiO ₂ [Gew.-%]	ZnO [Gew.-%]	BET [m ² /g]
2-A	10	ZnCl ₂	5	87,7	12,3
2-B	5	ZnNO ₃ ^(*)	10	68,8	31,2
2-C	5	ZnNO ₃ ^(*)	30	33,5	66,5
2-D	5	ZnNO ₃ ^(*)	50	22,6	77,4

(*) als Hexahydrat

Das Pulvergemisch aus Beispiel 2-C weist einen isoelektrischen Punkt von 8,3 auf.

Beispiel 3: Sonnenschutzmittel

Mit nachfolgender Rezeptur wurde ein Sonnenschutzmittel mit
5 4 Gew.-% der erfindungsgemäßen Partikel nach Beispiel 2-C
hergestellt (Werte in Klammern in Gew.-%). Phase A: Isolan
GI 34 (3,0), Rizinusöl (1,2), Tegesoft OP (10,0), Tegesoft
Liquid (5,0), Glycerin 86% (3,0), Phase B: Paracera W80
(1,8), Isohexadecan (5,0), Phase C: erfindungsgemäßes
10 Pulvergemisch nach Beispiel 2-C (4,0), Phase D:
Magnesiumsulfat (0,5), VE-Wasser (66,5).

Phase A wird in einem Mischer auf 70°C erwärmt. Nach dem
Aufschmelzen auf einer Magnetheizplatte bei 80°C wird Phase
B zu Phase A gegeben. Die Phase C wird mit ca. 300 U/min
15 und unter Vakuum in die Ölphase eingerührt. Phase D wird
ebenfalls auf 70°C erwärmt und unter Vakuum der Mischung
aus A-C zugefügt.

Patentansprüche:

1. Pulvergemisch bestehend aus Zink-Titan-Mischoxidpartikeln, Titandioxidpartikeln und Zinkoxidpartikeln, wobei die Zink-Titan-Mischoxidpartikel eine Zusammensetzung gemäß der Formel $(ZnO)_{1-x}(TiO_2)_x$ mit $0,01 < x < 0,99$ aufweisen und aus einem thermischen Prozess erhalten werden und wobei das Pulvergemisch eine Remission aufweist, welche im UV-Bereich von 320 bis 400 nm niedriger ist als die von Titandioxid und welche im UV-Bereich kleiner 320 nm niedriger ist als die von Zinkoxid.
2. Pulvergemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Zink-Titan-Mischoxidpartikel wenigstens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, aufweist.
3. Pulvergemisch nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zink-Titan-Mischoxidpartikel eine Zusammensetzung $(ZnO)_{1-x}(TiO_2)_x$ mit $0,05 < x < 0,80$ aufweisen.
4. Pulvergemisch nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Zink-Titan-Mischoxidpartikel kristallin sind.
5. Pulvergemisch nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der isoelektrische Punkt zwischen dem von Zinkoxid und dem von Titandioxid liegt.
6. Pulvergemisch nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Rutilmodifikation der Titandioxidpartikel, bezogen auf die Summe von Rutil-, Anatas und Brookitemodifikation, wenigstens 1% beträgt.
7. Pulvergemisch nach den Ansprüchen 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass die BET-Oberfläche zwischen 1 und $100 \text{ m}^2/\text{g}$ liegt.

8. Pulvergemisch nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Chloridgehalt kleiner als 500 ppm ist.
9. Verfahren zur Herstellung des Pulvergemisches gemäß der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Aerosol, welches eine Zinkverbindung enthält, mit einem Gemisch enthaltend eine Titanverbindung, ggf. ein Inertgas, ein Brenngas und ein freien Sauerstoff enthaltendes Gas in einer Mischkammer eines Brenners wie er zur Herstellung pyrogener Oxide benutzt wird, homogen mischt, das Gemisch aller Komponenten am Brennermund entzündet und in einem gekühlten Flammrohr verbrennt, danach die erhaltenen Feststoffe von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt, ggf. reinigt, und thermisch behandelt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Zinkverbindung und die Titanverbindung in einem Verhältnis vorliegen, dass das Reaktionsprodukt zwischen 20 und 95 Gew.-% Zinkoxid enthält.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Titanverbindung Titantetrachlorid eingesetzt wird.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Aerosol durch Vernebelung mittels einer Zweistoffdüse oder durch einen Aerosolgenerator hergestellt wird.
13. Verfahren zur Herstellung des Pulvergemisches gemäß der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Titandioxidpulver in Gegenwart einer Lösung einer Zinkverbindung dispergiert wird, wobei das Verhältnis von Titandioxid und Zinksalz dem später gewünschten Verhältnis von Titandioxid und Zinkoxid im Endprodukt entspricht, wobei die Mischoxidpartikel getrennt als

Titandioxid und Zinkoxid berechnet werden,
anschliessend des Lösemittels durch Abdampfen entfernt
und der Rückstand thermisch behandelt wird.

14. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Behandlung bei Temperaturen von 400 bis 600°C über einen Zeitraum von 0,5 bis 8 Stunden erfolgt.
15. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Zinkverbindung Zinkchlorid, Zinknitrat und/oder zinkorganische Verbindungen eingesetzt werden.
16. Verfahren nach den Ansprüchen 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Titandioxid pyrogen hergestellt ist.
17. Sonnenschutzmittel enthaltend das Pulvergemisch gemäß der Ansprüche 1 bis 8, wobei der Anteil des Pulvergemisches zwischen 0,01 und 25 Gew.-%; bezogen auf die Menge des Sonnenschutzmittels, beträgt.
18. Verwendung des Pulvergemisches gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 als Adsorbens für UV-Strahlung.

Zusammenfassung**Pulvergemisch bestehend aus Titandioxid, Zinkoxid und Zink-Titan-Mischoxid**

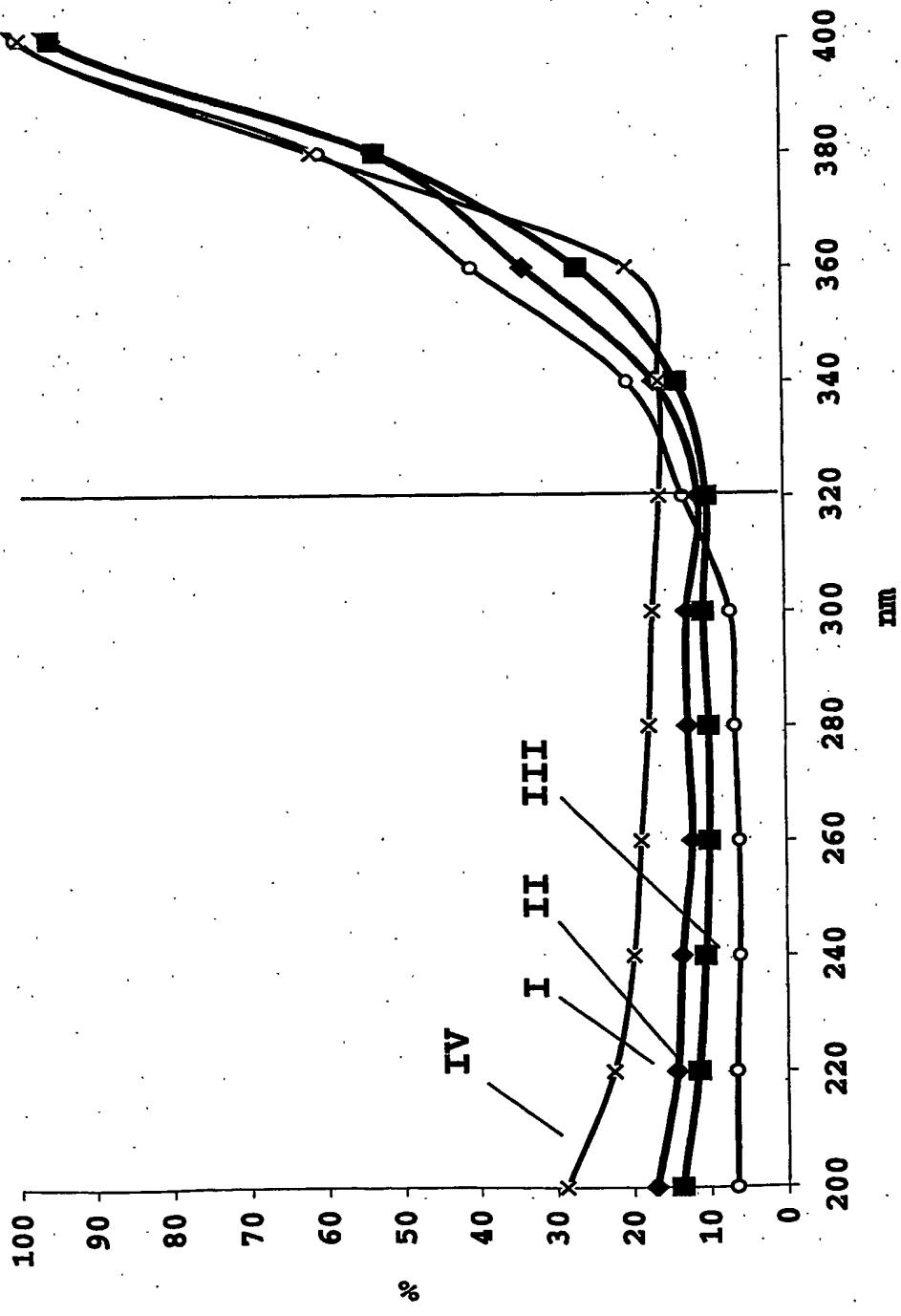
5 Pulvergemisch bestehend aus Zink-Titan-Mischoxidpartikeln, Titandioxidpartikeln und Zinkoxidpartikeln, wobei die Zink-Titan-Mischoxidpartikel eine Zusammensetzung gemäß der Formel $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ mit $0,01 < x < 0,99$ aufweisen und aus einem thermischen Prozess erhalten werden und das

10 Pulvergemisch eine Remission aufweist, welche im UV-Bereich von 320 bis 400 nm niedriger ist als die von Titandioxid und welche im UV-Bereich kleiner 320 nm niedriger ist als die von Zinkoxid.

Das Pulvergemisch kann hergestellt werden, indem man in eine Flamme, wie sie zur Herstellung von pyrogener Metalloxide mittels Flammenhydrolyse verwendet wird, ein Aerosol einer Zinkverbindung einspeist, dieses Aerosol mit dem Gasgemisch der Flammenhydrolyse homogen mischt, das Aerosol-Gasgemisch in einer Flamme abreagieren lässt, die festen Reaktionsprodukte vom Gasstrom abtrennt und anschliessend thermisch behandelt.

Das Pulvergemisch kann auch hergestellt werden, indem man Titandioxidpulver in Gegenwart einer Lösung einer Zinkverbindung dispergiert, wobei das Verhältnis von Titandioxid und Zinksalz dem später gewünschten Verhältnis von Titandioxid und Zinkoxid im Endprodukt entspricht, anschliessend des Lösemittels durch Abdampfen entfernt und der Rückstand thermisch behandelt wird.

Das Pulvergemisch kann in Sonnenschutzmitteln eingesetzt werden.



Figur 1